

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-001493

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl. C07F 7/04
C07F 7/10
// C07B 61/00

(21)Application number : 10-165292

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 12.06.1998

(72)Inventor : IGAI SHIGERU

(54) PRODUCTION OF AMINOALKOXYSILANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a synthetic process for an aminoalkoxysilane having a polycyclic perhydroamino group whose hydrocarbon amino group is sterically extremely bulky.

SOLUTION: An alkali metal, a halogenated hydrocarbon and a secondary amine, for example, a polycyclic perhydro secondary amine compound are made to react in the first process, and the obtained reaction liquid is made to react with an alkoxysilane in the second process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-1493

(P2000-1493A)

(43)公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 7 F 7/04		C 0 7 F 7/04	E 4 H 0 4 9
7/10		7/10	S
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-165292

(22)出願日 平成10年6月12日(1998.6.12)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 猪飼 滋

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

Fターム(参考) 4H049 VN01 VP01 VQ39 VQ60 VR42

VR43 VR51 VR52 VS21 VT03

VT19 VT26 VT27 VU13 VU33

VW02 VW39

(54)【発明の名称】 アミノアルコキシシランの製造方法

(57)【要約】

【課題】 炭化水素アミノ基が立体的に非常に嵩高い多環式パーヒドロアミノ基を有するアミノアルコキシシランの合成法を提供する。

【解決手段】 第一工程で、アルカリ金属、ハロゲン化炭化水素、第2級アミンとを反応させ、第二工程で該反応溶液とアルコキシシランとを反応させることを特徴とするアミノアルコキシシランの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一工程で、アルカリ金属、ハロゲン化炭化水素、第2級アミンとを反応させ、第二工程で該反応溶液とアルコキシシランとを反応させることを特徴とするアミノアルコキシシランの製造方法。

【請求項2】 該第2級アミンが多環状パーヒドロ第2級アミン化合物であることを特徴とするアミノアルコキシシランの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アミノアルコキシシラン化合物の新規な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 Si-N結合を有するアミノシラン化合物は、 α -オレフィン重合においてポリマーの立体規則性を高めるための触媒成分として数多く提案されている。例えば、特開平3-74393号、同7-118320号、同7-173212号、同8-100019号各公報にはアルキル（炭化水素アミノ）ジアルコキシシラン、あるいは、特開平8-120021号、同8-143621号各公報には、ピペリジル基、ピロリジル基などの環状アミノ基含有シラン化合物を用いる α -オレフィンの重合方法が開示されている。

【0003】 N-Si結合とRO-Si結合を共に有するアミノアルコキシシラン化合物の製造方法として、(1)脱塩化水素反応に分類されるアルコキシハロゲン化シラン化合物と第2級アミン化合物との反応、(2)脱金属ハロゲン化反応あるいは脱金属アルコキサイド反応に分類されるアルコキシハロゲン化シラン化合物あるいはアルコキシシラン化合物と第2級アミン化合物の金属塩との反応などが挙げられる。

【0004】 (1)については、塩化水素補足剤の存在下で行う反応が多く知られているが(Industrial and Engineering Chemistry, 1947年、第39巻、1368頁、Organosilicon Compounds, Part 1, 1965年、76-82頁、Academic Press Inc.)、立体的に大きな多環状パーヒドロアミノ基を複数個有するシラン化合物の製造に応用した例はない。また、原料のアルコキシハロゲン化シラン化合物はハロゲン化シラン化合物とアルコールから得られるが、不均化反応を伴い純度の高いアルコキシハロゲン化シラン化合物の製造は容易でない。

【0005】 (2)において、第2級アミン化合物の金属塩は一般的にはアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の有機金属化合物と第2級アミン化合物との反応で製造する。有機リチウム化合物とアミンとの反応で得られるリチウムアミドとアルキル（トリアルコキシ）シランとの反応が特開平3-74393号公報に記載されている。特開平7-224902号、同8-143621号各公報には、有機マグネシウムハロゲン化物とアミンとの反応

2

で得られるアミノマグネシウムハライドと、テトラメトキシシランを反応するジアミノジメトキシシランの合成方法が具体的に記載されている。(2)の方法では容易に入手できる原料としてのアルコキシシラン化合物を使用できるが、酸素、水によって分解され易く、取扱いに注意を要する高価な有機金属化合物を原料とする。また、これまでに金属アミドとアルコキシシラン化合物との反応で、アミノ基が立体的に非常に嵩高い多環状パーヒドロアミノ基でしかも複数個有するアミノアルコキシシラン化合物の合成法の報告はない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 重合触媒成分として優れたアミノアルコキシシラン化合物、特にジ（多環状アミノ）ジアルコキシシランを高い収量、簡単なプロセスで製造する方法を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アルカリ金属、ハロゲン化炭化水素、第2級アミンとを反応させることを特徴とするアルカリ金属アミド化合物の製造方法に関する。

【0008】 また、本発明は、第一工程で、アルカリ金属、ハロゲン化炭化水素、第2級アミンとを反応させ、第二工程で該反応溶液とアルコキシシラン化合物とを反応させることを特徴とするアミノアルコキシシランの製造方法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明のハロゲン化炭化水素において、炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、アミル基、オクチル基、フェニル基などを挙げることができる。ハロゲン原子で好ましいのは塩素、臭素、フッ素である。

【0010】 ハロゲン化炭化水素の具体例としては、エチルクロライド、1-プロピルクロライド、1-*n*-ブチルクロライド、1-ヘキシルクロライド、ベンジルクロライド、エチルブロマイド、1-プロピルブロマイド、1-*n*-ブチルブロマイド、1-ヘキシルブロマイド、ベンジルブロマイド、メチルアイオダイドなどが挙げられる。中でも、1-*n*-ブチルクロライドが好ましい。

【0011】 本発明において第2級アミン化合物は、通常知られた有機アミン化合物であり、特に多環状第2級アミン、多環状パーヒドロ第2級アミン化合物が好適に用いられる。

【0012】 多環状パーヒドロ第2級アミン化合物の具体例としては、パーヒドロインドール、パーヒドロイソインドール、パーヒドロキノリン、パーヒドロイソキノリン、パーヒドロカルバゾール、パーヒドロイミノスチルベン、パーヒドロアクリジン、及びパーヒドロベンゾ[f]キノリン、パーヒドロベンゾ[g]キノリン、パーヒドロベンゾ[g]イソキノリン、パーヒドロフェナントリジ

ンのようなシクロヘキシル環が縮合したアミン化合物、さらにはこれらのアミン化合物において炭素原子に結合している水素原子の一部がアルキル基、フェニル基、シクロアルキル基で置換されたアミン化合物を挙げることができる。多環状パーヒドロ第2級アミン化合物はそれ自体シス体、トランス体の異性体があり、従ってジ（多環状パーヒドロアミノ）ジアルコキシシランにおいてはジ（シス多環状パーヒドロアミノ）ジアルコキシシラン、（シス多環状パーヒドロアミノ）（トランス多環状パーヒドロアミノ）ジアルコキシシラン、ジ（トランス多環状パーヒドロアミノ）ジアルコキシシランの三種類の異性体がある。

【0013】特に好ましい多環状パーヒドロ第2級アミン化合物としては、パーヒドロインドール、パーヒドロイソインドール、パーヒドロキノリン、パーヒドロイソキノリンおよびそれらの置換誘導体、シス、トランス異性体を挙げることができる。アミン類は吸水性があるが、水含有量は通常1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下、特に好ましくは0.03重量%以下である。一般にアミン類は酸素の存在下で酸化され易く、着色の原因になるので、反応に使用する前に溶存酸素は窒素などの不活性ガスで置換、脱酸素されることが好ましい。

【0014】本発明では第一工程において、アルカリ金属、ハロゲン化炭化水素、及び第2級アミン化合物の反応を行い、アルカリ金属アミド化合物を製造する。この反応は活性水素を有しない極性あるいは不活性化炭化水素溶媒で行う。極性炭化水素溶媒としては通常エーテル溶媒を用いる。エーテル溶媒としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテルなどのジアルキルエーテル、テトラヒドロフ

ラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどの環状エーテルなどが挙げられる。

【0015】不活性化炭化水素溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ミネラルオイル、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。特に好ましいのはペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの低沸点炭化水素溶媒である。

【0016】本発明では第一工程において使うアルカリ金属は特に制限されないが、リチウム金属が好ましい。反応の添加順序は通常、微粒子化、あるいはワイヤー化したアルカリ金属の反応溶媒スラリー中にハロゲン化炭化水素とアミン化合物の混合物を添加する方法、アルカリ金属とアミン化合物の反応溶媒スラリー中にハロゲン化炭化水素を添加する方法が挙げられる。

【0017】各成分の使用量は、通常アルカリ金属／ハロゲン化炭化水素／アミンのモル比で1／1／1であるが、特に制限されない。反応温度は通常-30から100℃、好ましくは-10から50℃であり、特に好ましくは0から40℃である。反応が開始するまでは少量のハロゲン化炭化水素をアルカリ金属と接触、反応させ、反

応開始後は徐々にハロゲン化炭化水素反応成分を添加し、反応を継続することが好ましい。反応開始時に予め調製したアルカリ金属アミド化合物、無水アルコール、あるいは固体の沃素を少量添加することによって反応を容易に開始することができる。反応時間は通常0.5から20時間、好ましくは1から10時間、特に好ましくは2から8時間である。第一工程での反応温度が高すぎた場合、反応生成物のアルカリ金属アミド化合物の収量が低下し、最終生成物のアミノアルコキシシランの収量が低下する。

【0018】本発明の特徴でもあるが、第一工程で副生するアルカリ金属ハロゲン化物が共存したままアルカリ金属アミド化合物を含む反応溶液をそのまま次の第二工程の反応に用いることができる。本発明によれば、有機アルカリ金属化合物を製造、単離することなくアルカリ金属アミド化合物を直接に製造するために、製造プロセスを簡単にすることができる。

【0019】第一工程で得られる反応溶液中のアルカリ金属アミド化合物の具体例としては、パーヒドロインドリノリチウム、パーヒドロイソインドリノリチウム、パーヒドロキノリノリチウム、パーヒドロイソキノリノリチウム、パーヒドロインドリノナトリウム、パーヒドロイソインドリノナトリウム、パーヒドロキノリノナトリウム、パーヒドロイソキノリノナトリウムが挙げられる。

【0020】第二工程では第一工程で生成したアルカリ金属アミド化合物を含む反応溶液とアルコキシシラン化合物とを反応させアミノアルコキシシランを製造する。アルコキシシラン化合物としては、テトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、ハロゲノトリアルコキシシラン、ジハロゲノジアルコキシシラン、トリハロゲノアルコキシシラン、アルキルハロゲノジアルコキシシラン、アルキルジハロゲノアルコキシシラン、ジアルキルハロゲノアルコキシシラン、及びそれらの混合物などが挙げられ、アルキル基、アルコキシ基の炭素数としては1から24である。この内、テトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシランが最も好適に用いられ、具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシランなどが挙げられる。特にテトラメトキシシランが好ましい。

【0021】この反応では所望の反応生成物以外にアルカリ金属アルコキシ化合物が生成し、従ってこのアルカリ金属アルコキシ化合物を不溶性の固体生成物として濾過あるいは遠心分離し、残りの反応溶液から所望のアミノアルコキシシランを蒸留などで単離できる。

【0022】第二工程の反応において、各成分の接触は、通常-20～140℃、好ましくは0～100℃、特に好

ましくは20から80℃、時間は1～15時間、好ましくは3から10時間行うことができる。アルカリ金属アミド化合物及びアルコキシシラン化合物の各成分の使用量は、アミド基と目的物であるアミノアルコキシシランとのモル比によって変わる。ジアミノジアルコキシシランの場合には、アルカリ金属アミド化合物／アルコキシシラン化合物のモル比は通常0.5～20倍、好ましくは1～5倍である。アルキルアミノジアルコキシシランの場合には、アルカリ金属アミド化合物／アルキルトリアルコキシシラン化合物のモル比は通常0.1～10倍、好ましくは0.5～3倍である。反応時間を短くするためにはモル比を大きくすることが好ましいが、未反応のアルカリ金属アミド化合物の損失が大きく、製造費が高くなる。アルカリ金属アミド化合物の損失を避けるためには、モル比を小さくすることが好ましいが、あまり小さくするとジアミノジアルコキシシランが必要な時にアミノトリアルコキシシランを多く副生する。各成分の接触順序は特に限定されないが、アルカリ金属アミド化合物に所望のアルコキシシランを所望の量だけ添加することが好ましい。

【0023】本発明において、生成物のアミノアルコキシシランとして好適に製造できるものは、ジ（多環状パーヒドロアミド）ジメトキシシラン、アルキル（多環状パーヒドロアミド）ジメトキシシランであり、その具体例としては、ジ（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、ジ（パーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、エチル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、プロピル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、ブチル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシランが挙げられ、ジ（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシランの場合、ジ（シスパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、ジ（トランスパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、（トランスパーヒドロイソキノリノ）（シスパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシランの三種類の異性体が挙げられる。

【0024】

【発明の効果】本発明の製造方法により、酸素、水との反応性が非常に高く、不安定で取扱いに注意を要する有機金属化合物を直接原料として用いることなく、入手が容易な原料だけで簡単な操作によって、アルカリ金属アミド化合物及びアミノアルコキシシランを高い収率で製造することができる。特に反応性が低いN-H結合を有する多環状第2級アミン化合物から、立体的に非常に嵩高い多環状パーヒドロアミノ基を二個有するジ（多環状パーヒドロアミノ）ジメトキシシランなどのジ（多環状アミノ）ジアルコキシシランを容易に製造することができ、それらはαオレフィン重合触媒成分として有用である。また、本発明においては、多環状パーヒドロアミノ基の異性体分率を制御して製造することができる。

【0025】

【実施例】実施例1

温度計、滴下ロートを備えた容量1000mLのステンレス製耐圧オートクレーブ内を窒素置換した後、リチウム金属を4.16g、テトラヒドロフランを300mL、滴下ロートにはパーヒドロイソキノリン（トランス／シス＝1/3.2）45mL（0.30mol）、nブチルクロライドを31.5mL（0.30mol）を入れた。オートクレーブ内を攪拌しながら、滴下ロートから徐々に混合溶液を滴下し、オートクレーブの水浴温度を制御して反応温度を20℃に上げ、反応を開始した。さらに20℃で1時間ほどかけて滴下を終了し、さらに同温度で反応を10時間継続した。次に、オートクレーブ内の反応溶液を20℃に保って、再度滴下ロートからテトラメトキシシランを22.2mL（0.15mol）、1時間で滴下した。この後、溶媒の蒸気圧下、80℃で8時間反応を継続した。その後、反応で生成した塩化リチウム、リチウムメトキシサイドの固体を濾過分離し、ヘプタン30mLで3回洗浄し、ろ液、洗浄液を蒸留して目的物であるジ（パーヒドロイソキノリル）ジメトキシシラン（トランス-トランス、トランス-シス、シス-シス異性体は約6/36/58）を得た。沸点は181℃/1mmHgであり、ガスクロマトグラフィーにおける純度は96.3%であり、不純物として（パーヒドロイソキノリノ）トリメトキシシラン、パーヒドロイソキノリンが検出された。この時のジ（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシランの原料パーヒドロイソキノリン基準での収率は52.2%であった。

【0026】実施例2

パーヒドロイソキノリンとしてシス50モル%、トランス50モル%のものを使用した以外は実施例1と同様に反応を行った。その結果、得られたジ（パーヒドロイソキノリル）ジメトキシシランは、ガスクロマトグラフィーにおいてトランス・トランス、シス・トランス、シス・シスの異性体が順に検出され、各々約25%、50%、25%の混合物であることがわかった。純度は96.8%であり、不純物として（パーヒドロイソキノリノ）トリメトキシシラン、パーヒドロイソキノリンが検出された。この時のジ（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシランの原料パーヒドロイソキノリン基準での収率は46.7%であった。

【0027】実施例3

温度計、滴下ロートを備えた容量1000mLのステンレス製耐圧オートクレーブ内を窒素置換した後、リチウム金属を4.16g、テトラヒドロフランを150mL、イソプロピルエーテルを200mL、滴下ロートにはパーヒドロイソキノリン（トランス／シス＝1/3.2）30mL（0.2mol）、nブチルクロライドを31.5mLを入れた。オートクレーブ内を攪拌しながら、滴下ロートから徐々に混合溶液を滴下し、オートクレーブの水浴温度を制御して反応温度を20℃に保つようにして反

7

応を開始した。20℃で1時間ほどかけて滴下を終了し、さらに15時間20℃で反応を継続した。次に、再度滴下ロートにテトラメトキシシランを22.4 mL入れ、20℃に保って、2時間で滴下した。この後、溶媒の蒸気圧下、80℃で8時間反応を継続した。その後、反応で生成した塩化リチウム、リチウムメトキシイドの固体を濾過分離し、ヘプタン30 mLで3回洗滌し、ろ液、洗滌液を蒸留して目的物であるがジ（パーヒドロイソキノリル）ジメトキシシラン（トランス-トランス、トランス-シス、シス-シス異性体は約6/36/58）を得た。沸点は181℃/1 mmHgであり、ガスクロマトグラフィーにおける純度は95.9%であり、不純物として（パーヒドロイソキノリノ）トリメトキシシラン、パーヒドロイソキノリンが検出された。この時のジ（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシランの原料パーヒドロイソキノリン基準での収率は42.6%であった。

【0028】実施例4

温度計、滴下ロートを備えた容量1000 mLのステンレス製耐圧オートクレーブ内を窒素置換した後、リチウ

8

ソキノリン（トランス/シス=1/3.2）30 mL（0.2 mol）、滴下ロートにはn-ブチルクロライドを21 mL入れた。オートクレーブ内を攪拌しながら、滴下ロートから徐々にブチルクロライドを滴下し、オートクレーブの水浴温度を制御して反応温度を10℃に保つようにして反応を開始した。10℃で1時間ほどかけて滴下を終了し、さらに25時間10℃で反応を継続した。次に、再度滴下ロートにテトラメトキシシランを22.4 mL入れ、10℃に保って、2時間で滴下した。この

10 後、溶媒の蒸気圧下、80℃で8時間反応を継続した。その後、反応で生成した塩化リチウム、リチウムメトキシイドの固体を濾過分離し、ヘプタン30 mLで3回洗滌し、ろ液、洗滌液を蒸留して目的物であるがジ（パーヒドロイソキノリル）ジメトキシシラン（トランス-トランス、トランス-シス、シス-シス異性体は約6/36/58）を得た。沸点は181℃/1 mmHgであり、ガスクロマトグラフィーにおける純度は96.1%であり、不純物として（パーヒドロイソキノリノ）トリメトキシシラン、パーヒドロイソキノリンが検出された。この時のジ（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシランの原料パーヒドロイソキノリン基準での収率は54.5%であった。